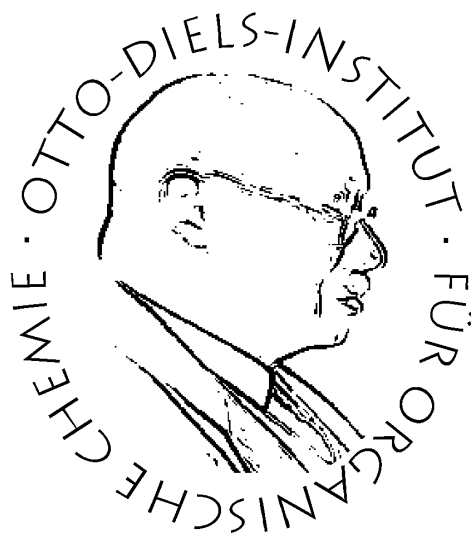


Design, Synthese und Charakterisierung von Hair-Clip-Porphyrinen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Florian Gutzeit

Otto Diels-Institut für Organische Chemie
Kiel, 2019

Erster Gutachter: Prof. Dr. Rainer Herges
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuczek

Tag der mündlichen Prüfung: 20.08.2019
Zum Druck genehmigt: 20.08.2019

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von
Prof. Dr. Rainer Herges
in der Zeit von
September 2014 bis Juni 2019
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
angefertigt.

Diese Arbeit wurde durch den Sonderforschungsbereich 677 – "Funktion durch Schalten"
und das Promotionsstipendium des Fonds der Chemischen Industrie (FCI) gefördert.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

F. Gutzeit, M. Dommaschk, N. Levin, A. Buchholz, E. Schaub, W. Plass, C. Näther und R. Herges, *Inorg. Chem.* **2019**, XX, XX–XX. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00348

F. Gutzeit, C. Näther und R. Herges, *Acta Cryst. E* **2019**, 75, 1180-1184.

A. Köbke, F. Gutzeit, F. Röhricht, A. Schlimm, J. Grunwald, F. Tuczek, M. Studniarek, F. Choueikani, E. Otero, P. Ohresser, S. Rohlf, S. Johannsen, F. Diekmann, K. Rossnagel, T. Jasper-Toennies, C. Näther, R. Herges, R. Berndt und M. Gruber, *Nat. Nanotechnol.* **2019**, eingereicht.

Hiermit erkläre ich, Florian Gutzeit, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Diese Dissertation ist nach Inhalt und Form - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Rainer Herges - durch mich eigenständig nach den Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft verfasst worden. Sie hat weder in Auszügen noch in ganzer Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Mir wurde kein akademischer Grad aberkannt. Es handelt sich um meinen ersten Promotionsversuch.

Kiel, 27. August 2019

Florian Gutzeit

Danksagung

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges für das vielseitige und ambitionierte Thema, den Freiraum bei der Bearbeitung und unsere inspirierenden Diskussionen. Zudem danke ich ihm für die Möglichkeit, so zahlreiche nationale und internationale Tagungen besuchen und die Ergebnisse meiner Arbeit präsentieren zu dürfen. Schließlich danke ich für die Initiierung und Betreuung der zahlreichen Kooperationen, die dieses Projekt bereichert und zu einem noch größeren Erfolg geführt haben.

Bei Prof. Dr. Christian Näther bedanke ich mich für die vielen Kristallstrukturen und die hilfreichen Korrekturen und Diskussionen, die alle unsere Veröffentlichungen interessanter und schöner gemacht haben.

Allen Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilungen der AC und OC danke ich für ihren freundlichen, geduldigen und engagierten Einsatz bei der Messung der vielen Spektren und insbesondere bei Herausforderungen außerhalb der täglichen Routine.

Dem gesamten AK Herges danke ich für die tolle Zeit, die während und nach der Arbeitszeit nie langweilig wurde und an die ich immer mit Freude zurückdenken werde. Ich danke allen Besatzungen des Labors 217 in meiner Zeit für den Spaß, den Einsatz, die Begeisterung und die Freude, die wir jede Woche mit einem epischen Freitag gebührend gefeiert haben und ich hoffe, ich war euch stets ein guter König und Salamander!

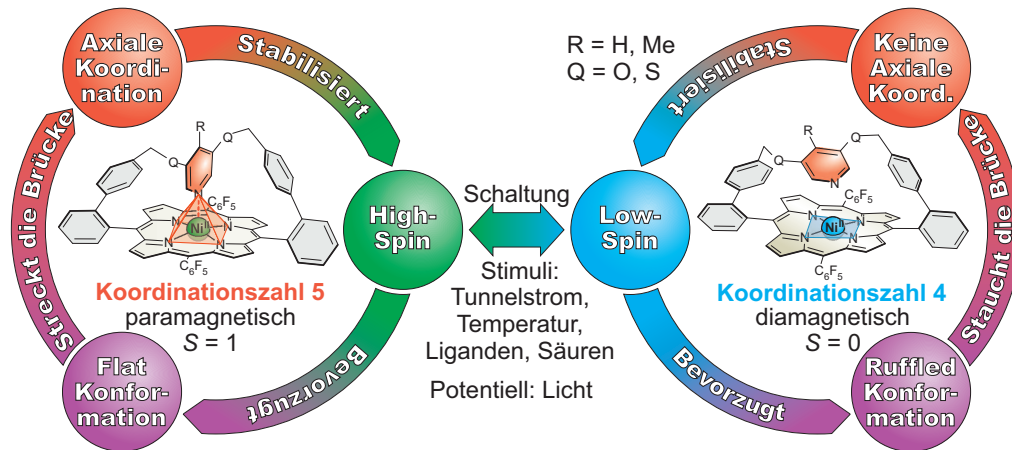
Ich danke Julia, Lisa, Darte, Tjorge, Eike, Leo und Shinichiro, die durch Praktika und Bachelorarbeiten zum Erfolg des Projektes beigetragen haben. Außerdem danke ich meinen Kooperationspartnern Gerald, Matthias, Axel, Natalia, Stefan, Alexander und Manuel für die vielen Experimente, spannenden Ergebnisse und ihren unermüdlichen Einsatz. Mein Dank geht auch an die fleißigen Korrekturleser Torsten, Christian, Lisa, Gernot und Jan.

Meinen Kommilitonen und Freunden danke ich für den Zusammenhalt und die gegenseitige Unterstützung, ohne die vieles schwieriger oder unmöglich gewesen wäre. Ich danke Bene und Lisa für die vielen Spieleabende, an denen wir es noch mit jedem Monster oder Gangster aufgenommen haben, nur der Mann mit den roten Handschuhen macht mir noch Sorgen. Malte danke ich für eine unvergessliche Zeit und alles, was wir zusammen erleben durften und dürfen.

Meinen Eltern Jürgen und Sabine, meinem Bruder Tobias und meiner ganzen Familie danke ich aus tiefstem Herzen für die uneingeschränkte Unterstützung und so vieles mehr, ohne euch hätte ich es nicht geschafft. Und schließlich danke ich Lisa, danke für alles, von ganzem Herzen danke :).

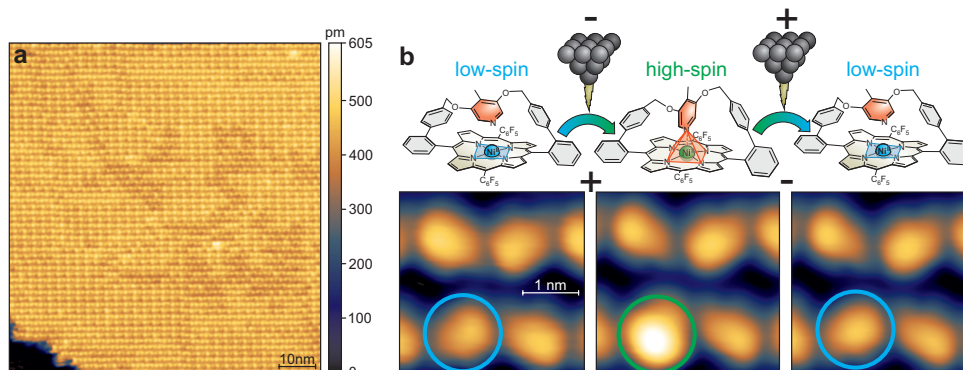
Kurzzusammenfassung

Der Spinzustand von Nickel(II)porphyrinen steht in engem Zusammenhang mit der Porphyrinkonformation und der Koordination axialer Liganden. Ein intramolekularer kooperativer Effekt zur Kontrolle der axialen Koordination soll durch die Kombination dieser Eigenschaften erzeugt und damit ein neuartiger molekularer Schalter erhalten werden.



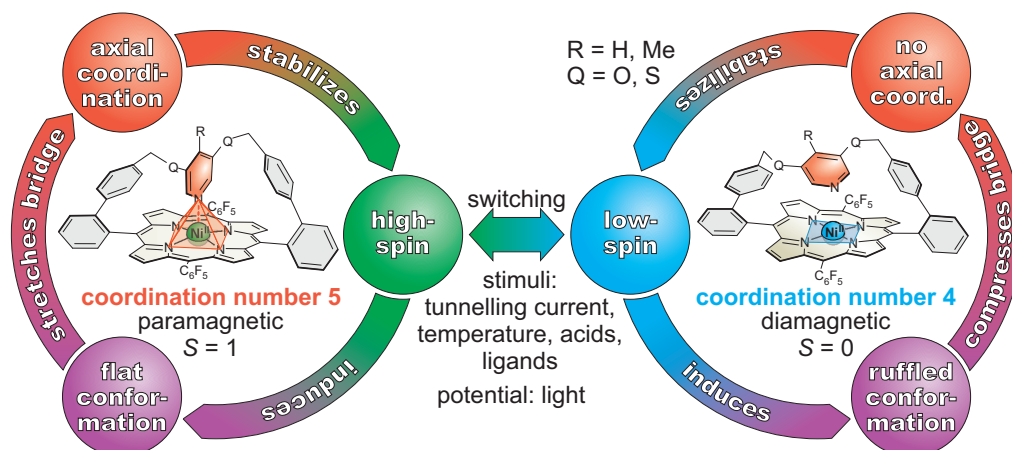
Die Kontrolle der axialen Koordination erfolgt durch eine starre Brücke, die eine Pyridineinheit enthält. Die Komplexe werden als Hair-Clip-Porphyrine bezeichnet, da die Bewegung bei der axialen Koordination an das Schließen einer Haarspange (*engl.* hair clip) erinnert. Anhand von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen wurde aus über 20 Strukturen ein überbrücktes Nickel(II)porphyrin ausgewählt und vier Derivate der Leitstruktur synthetisiert. Das Schwefelderivat ist das erste vollständig fünffach koordinierte Nickel(II)porphyrin in Lösung und im Kristallgitter. Die Sauerstoffderivate koordinieren in Lösung zu unterschiedlichen Anteilen im dynamischen Gleichgewicht. Mittels NMR- und UV-Vis-Experimenten wurden die intramolekulare und intermolekulare Koordination der Komplexe untersucht und der Einfluss der Brückenstruktur nachgewiesen.

Durch Sublimation wurden auf einer Silber(111)-Oberfläche bei 4 K geordnete Inseln der Porphyrinkomplexe erhalten und mittels Rastertunnelmikroskopie charakterisiert. Die Anregung mit einem Tunnelstrom erlaubt die selektive, reversible Schaltung der Komplexe auf der Oberfläche zwischen dem diamagnetischen low-spin- und dem paramagnetischen high-spin-Zustand. Diese Schalter sind vielversprechende Modellsysteme für die Entwicklung molekularer spintrotektischer Einheiten auf Oberflächen dar.



Abstract

Spin state, conformation and axial coordination are interconnected properties of nickel(II) porphyrins. Coupling the axial coordination to the conformation of the porphyrin yielding intramolecular cooperativity offers a novel approach towards molecular spin switches.



Towards this end, the axial coordination of a pyridine moiety is controlled by the introduction of a rigid strap across a porphyrin backbone. The movement necessary to achieve axial coordination in these complexes is similar to closing a hair clip and hence, these molecules were coined hair clip porphyrins. Based on density functional theory calculations, one lead structure out of over 20 candidates was chosen and four derivatives were synthesized. The thioether compound was identified as the first exclusively five-coordinate nickel(II) porphyrin in solution and in the crystal lattice. Two oxygen derivatives exhibit partial axial coordination in a dynamic equilibrium. The axial coordination of the porphyrins was quantified by NMR and UV-vis experiments, indicating the geometry of the bridge has major impact on the dynamic equilibrium.

Sublimation of the complexes resulted in ordered islands on a silver(111) surface at 4 K. Scanning tunnelling microscopy has proven selective, reversible switching between the diamagnetic low-spin and the paramagnetic high-spin state of single complexes on the surface by excitation with a tunnelling current. These new molecular spin switches therefore are promising model systems for the development of surface-mounted spintronic devices.

